

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 2 7 日

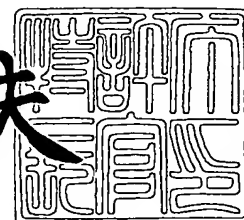
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 8 8 8 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 1 8 8 8 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): 日 立 電 線 株 式 会 社

2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 HC150778  
【提出日】 平成16年 1月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C30B 29/38  
H01L 21/20  
H01L 33/00

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号 日立電線株式会社内  
【氏名】 鈴木 貴征

【特許出願人】  
【識別番号】 000005120  
【氏名又は名称】 日立電線株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100080012  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高石 橋馬  
【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009324  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0101028

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

{20-24} 回折面及び {11-24} 回折面の少なくとも一方の X 線回折半値幅が 500 秒以下で、直径が 10 mm 以上であることを特徴とする窒化物半導体自立基板。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の窒化物半導体自立基板において、前記窒化物半導体がノンドープ、若しくは n 型又は p 型であり、キャリア密度が  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを特徴とする窒化物半導体自立基板。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 に記載の窒化物半導体自立基板を製造する方法であって、(1) 下地基板上に  $10^n \text{ 個/cm}^2$  ( $0 < n \leq 10$ ) の転位密度を有する第一の窒化物半導体層を形成し、(2) 前記第一の窒化物半導体層上に窒化物半導体以外の材料からなるマスク層を形成し、(3) 前記マスク層に  $10^{-n} \text{ cm}^2$  以下の開口面積を有する膜厚方向に貫通する開口部を  $10^{n-2} \text{ 個/cm}^2$  以下の密度に開け、(4) 前記マスク層上に厚さ  $50 \mu\text{m}$  以上の第二の窒化物半導体層を形成した後、(5) 前記下地基板乃至前記マスク層を除去することを特徴とする方法。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載の窒化物半導体自立基板の製造方法において、前記マスク層に開ける前記開口部の密度を  $10^{n-4} \text{ 個/cm}^2$  以下とすることを特徴とする方法。

**【請求項 5】**

請求項 3 又は 4 に記載の窒化物半導体自立基板の製造方法において、前記窒化物半導体の成長法が、昇華法、有機金属気相成長法、ハイドライド気相成長法、液相成長法又はこれらの組合せのいずれかであることを特徴とする方法。

**【請求項 6】**

請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の窒化物半導体自立基板の製造方法において、前記下地基板が前記自立基板を構成する窒化物半導体と異なる材料からなることを特徴とする方法。

**【請求項 7】**

請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の窒化物半導体自立基板を製造する方法において、前記下地基板上にバッファ層を介して前記第一の窒化物半導体層を形成することを特徴とする方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 又は 2 に記載の窒化物半導体自立基板上に窒化物系発光デバイス構造のエピタキシャル層を形成したことを特徴とする窒化物半導体発光素子。

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 窒化物半導体自立基板及びその製造方法、並びにそれを用いた窒化物半導体発光素子

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、低駆動電圧で高い発光出力が得られる発光素子等に用いる窒化物半導体自立基板、及びその製造方法、並びにかかる窒化物半導体自立基板を用いて形成した窒化物半導体発光素子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

一般に窒化物半導体を融液からバルク結晶成長させるのは困難であるので、サファイア基板やガリウム砒素等の異種下地基板上に窒化物半導体層を成長させた後、窒化物半導体層のみを残すように下地基板を除去することにより、自立した窒化物半導体基板を得ている。

**【0003】**

通常サファイア等の格子不整合の大きい異種下地基板上に成長した窒化物半導体層は、窒化物半導体層が下地基板の格子にコヒーレントにエピタキシャル成長するのではなく、いろいろな点で結晶の核発生が起り、発生した核が大きくなり、それらが融合して連続した膜になっている。従って、このような窒化物半導体結晶が融合した膜の格子面は基板のそれと完全に平行ではなく（完全な平面ではなく）、窒化物半導体の結晶方位は少しづつずれている。結晶方位のずれ等の結晶品質を評価する方法として、X線回折法による回折半値幅を利用するのが普通である。

**【0004】**

窒化物半導体基板の品質は、従来 {0002} 又は {0004} 回折面のX線ロッキングカーブの半値幅で評価されており、半値幅の小さいものが高品質とされていた。例えば特許第3184717号（特許文献1）は、GaN系半導体結晶層を成長させるための基板となるGaN単結晶であって、二結晶法X線ロッキングカーブの半値全幅が5～250秒であり、かつ厚みが80  $\mu\text{m}$  以上であるGaN単結晶を開示している。また特開平10-053495号（特許文献2）は、長さ及び幅がともに10 mm以上で厚みが300  $\mu\text{m}$  以上、又は長さが20 mm以上で直径が10  $\mu\text{m}$  以上の窒化物単結晶であって、X線回折のロッキングカーブの半値幅が5分以下である窒化物単結晶を開示している。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、{0002} 対称回折面のX線回折半値幅が小さい（例えば250秒以下の）窒化物半導体自立基板でも、その上に形成したLED等の発光素子の発光輝度が低いことがあることが分かった。つまり、従来の判定基準では必ずしも低駆動電圧で高い発光出力が得られる発光素子を得るための窒化物半導体自立基板が得られないことが分かった。

**【0006】**

従って本発明の第一の目的は、低駆動電圧で高い発光出力が得られる発光素子を得るための窒化物半導体自立基板を提供することである。

**【0007】**

本発明の第二の目的は、かかる窒化物半導体自立基板を確実に製造する方法を提供することである。

**【0008】**

本発明の第三の目的は、かかる窒化物半導体自立基板を使用した発光素子を提供することである。

**【0009】**

**【特許文献1】** 特許第3184717号公報

**【特許文献2】** 特開平10-053495号公報

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、{0002} 及び {0004} 対称回折面の X 線ロッキングカーブの半値幅に代わる判定基準として、{20-24} 回折面及び {11-24} 回折面が適切であることに着目し、それらのいずれかが 500 秒以下であれば、低駆動電圧で高い発光出力が得られる発光素子を得るための窒化物半導体自立基板が得られることを発見した。

**【0011】**

すなわち、本発明の窒化物半導体自立基板は、{20-24} 回折面及び {11-24} 回折面の少なくとも一方の X 線回折半値幅が 500 秒以下で、直径が 10 mm 以上であることを特徴とする。上記窒化物半導体自立基板において、前記窒化物半導体はノンドープ、若しくは n 型又は p 型であり、キャリア密度は  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下であるのが好ましい。

**【0012】**

上記窒化物半導体自立基板を製造する本発明の方法は、(1) 下地基板上に  $10^n$  個/cm<sup>2</sup> ( $0 < n \leq 10$ ) の転位密度を有する第一の窒化物半導体層を形成し、(2) 前記第一の窒化物半導体層上に窒化物半導体以外の材料からなるマスク層を形成し、(3) 前記マスク層に  $10^{-n} \text{ cm}^2$  以下の開口面積を有する膜厚方向に貫通する開口部を  $10^{n-2}$  個/cm<sup>2</sup> 以下の密度に開け、(4) 前記マスク層上に厚さ 50  $\mu\text{m}$  以上の第二の窒化物半導体層を形成した後、(5) 前記下地基板乃至前記マスク層を除去することを特徴とする。前記マスク層に開ける前記開口部の密度は  $10^{n-4}$  個/cm<sup>2</sup> 以下とするのが好ましい。

**【0013】**

前記窒化物半導体の成長法として、昇華法、有機金属気相成長法、ハイドライド気相成長法、液相成長法又はこれらの組合せのいずれかを用いることができる。また前記下地基板として、前記自立基板を構成する窒化物半導体と異なる材料からなるものを使用することができる。

**【0014】**

前記窒化物半導体自立基板を製造する際に、前記下地基板上にバッファ層を介して前記第一の窒化物半導体層を形成しても良い。

**【0015】**

本発明の窒化物半導体発光素子は、上記窒化物半導体自立基板上に窒化物系発光デバイス構造のエピタキシャル層を形成したことを特徴とする。

**【発明の効果】****【0016】**

本発明の窒化物半導体自立基板を用いると、LED 素子、LD 素子、受光素子等のデバイス用の格子欠陥の少ない窒化物半導体層を成長させられるので、それらの素子の特性が飛躍的に向上する。従って、かかる窒化物半導体自立基板を用いて形成した発光素子では、低駆動電圧で高い発光出力が得られる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0017】**

本発明の窒化物半導体自立基板は、{20-24} 回折面及び {11-24} 回折面の少なくとも一方の X 線回折半値幅が 500 秒以下であることを特徴とする。ここで用語「自立した基板」は、自らの形状を保持できるだけでなく、ハンドリングに不都合が生じない程度の強度を有する基板を意味する。このような強度を有するために、自立基板の厚さは 50  $\mu\text{m}$  以上であり、好ましくは 200  $\mu\text{m}$  以上である。また素子形成後の劈開の容易性等を考慮して、自立基板の厚さを 1 mm 以下とするのが好ましい。自立基板が厚すぎると劈開が困難となり、劈開面に凹凸が生じる。この結果、たとえば半導体レーザ等に適用した場合、反射のロスによるデバイス特性の劣化が問題となる。

**【0018】**

本発明の窒化物半導体自立基板は、昇華法、有機金属気相成長 (MOVPE) 法、(HVPE) 法、液相成長法又はこれらの組合せのいずれかにより窒化物半導体を成長させる限り、種々の方法で製造することができるが、特にいわゆる ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth

）法により製造するのが好ましい。ELO法は、図1に示すように、下地基板1上に第一の窒化物半導体層2を形成し、第一の窒化物半導体層2の上にマスク層3を形成し、マスク層3に所望の大きさの複数の膜厚方向に貫通する開口部31を開けた後、マスク層3上に第二の窒化物半導体層4を形成し、最後に下地基板1乃至マスク層3を除去することからなる。以下、工程ごとに詳述する。

#### 【0019】

窒化物半導体層2、4を成長させるための下地基板1としては、サファイア、炭化ケイ素、シリコン、ガリウム砒素等が使用可能である。ところがこれらの材料からなる下地基板1は窒化物半導体2、4との格子定数の整合性が高くないので、その上にバッファ層10を形成し、その上に窒化物半導体層2、4をエピタキシャル成長させるのが好ましい。バッファ層10として、GaN又はAlNの層を500℃付近で堆積することができる。

#### 【0020】

バッファ層の上に形成する第一の窒化物半導体層2は、不純物をドーブしない（ノンドーブ）か、n型又はp型であってキャリア密度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であるのが好ましい。キャリア密度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 超である場合、n型又はp型不純物の濃度が高過ぎるために、窒化物半導体結晶の品質低下を招く。

第一の窒化物半導体層2は、窒化物半導体自立基板を形成する第二の窒化物半導体層4と同じでも良い。これらの窒化物半導体層2、4は、昇華法、有機金属気相成長法、ハイドライド気相成長法、液相成長法又はこれらの組合せのいずれかにより形成することができる。第一の窒化物半導体層2の厚さは0.1～500  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。なお第一の窒化物半導体層2の転位密度は、以下の説明の便宜上、 $10^n \text{ 個}/\text{cm}^2$  ( $0 < n \leq 10$ ) であるとする。

#### 【0021】

第一の窒化物半導体層2上に形成するマスク層3は、窒化物半導体の成長温度に耐えられるような高融点金属や、SiN、TiN、SiO<sub>2</sub>等窒化物半導体との濡れ性が悪い材料により形成するのが望ましい。濡れ性の悪いマスク層3の上に窒化物半導体を成長させることにより、膜厚方向の開口部31以外からの結晶核の発生を抑制でき、結晶核の融合時の結晶方位のずれを少なくすることができる。

#### 【0022】

マスク層3に開口部31を設ける方法は限定的ではないが、フォトリソグラフィ法や選択エッチング法等が有効である。開口部31の形状は限定的ではない。開口部31の開口面積は、その下の結晶層（第一の窒化物半導体層2）の転位密度の逆数（ $10^{-n} \text{ cm}^2$ ）以下とするのが好ましく、 $10^{-n-2} \text{ cm}^2$ 以下とするのがより好ましい。これにより、第一の窒化物半導体層2の転位密度が高くても（nが大きくても）、開口部31を狭くすることにより、第一の窒化物半導体層2から開口部31を経て上に貫けてくる転位の数进行低く抑えることができる。なお開口部31の開口面積の下限は、窒化物半導体結晶核の成長速度、結晶方位のずれ、開口部形成の困難性等を考慮して、 $10^{-10} \text{ cm}^2$ 程度とするのが好ましい。

#### 【0023】

マスク層3の単位面積当たりに設ける開口部31の数（密度）は、その上に成長する窒化物半導体の結晶核発生密度に対応する。結晶核が成長して融合し連続膜になる際、僅かな結晶方位のずれから新たな転位等の欠陥が発生しやすいため、開口部31の密度はできるだけ少ないほうが良い。またマスク層3の破け易さ等を考慮すると、開口部31の合計開口面積はマスク層3の総開口面積より十分に小さくしなければならない。従って、開口部31の密度は $10^{n-2} \text{ cm}^2$ 以下が好ましく、 $10^{n-4} \text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。ただし、開口部31の密度が低すぎると開口部31を経て成長する結晶核の融合が遅く、低転位密度の窒化物半導体層を得るのに要する第二の窒化物半導体層4の厚さが大きくなり過ぎる。従って、開口部31の密度の下限は $10^2 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 程度であるのが好ましい。

#### 【0024】

このような構成を有するマスク層3の厚さは0.01～10  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。マスク層3の厚さが0.01  $\mu\text{m}$ 未満であると、ELO法の効果が十分に発揮できない。またマスク層3の厚さが10  $\mu\text{m}$ 超であると、窒化物半導体の結晶核を開口部31から上に発生させるのに時間

がかかり過ぎる。

【0025】

マスク層3の上に成長させる第二の窒化物半導体層4は、第一の窒化物半導体層2と異なる組成でも良く、またキャリア密度は $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であるのが好ましい。キャリア密度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 超であると、n型又はp型不純物の濃度が高過ぎるために、窒化物半導体自立基板の品質が低下する。

【0026】

第二の窒化物半導体層4は、昇華法、有機金属気相成長法、ハイドライド気相成長法、液相成長法又はこれらの組合せのいずれかにより形成することができる。第二の窒化物半導体層4は、下地基板1乃至マスク層3を除去した後、ポリシングにより鏡面研磨して自立基板とするものであるので、ポリシング後の厚さが50  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは200  $\mu\text{m}$ 以上となるように、厚さを設定する。また素子形成後の劈開の容易性等を考慮して、ポリシング後の厚さを1mm以下とするのが好ましい。

【0027】

第二の窒化物半導体層4の形成後、下地基板1乃至マスク層3を研磨、溶解（ウエットエッチング）、ドライエッチング等の方法により除去する。得られた窒化物半導体自立基板の両面を鏡面研磨するのが好ましい。これは、転位密度の低い理想的な結晶基板であっても、表面に凹凸があると、その上にエピタキシャル成長させた結晶も凹凸のある表面を有し、デバイス作製プロセス、特にフォトリソグラフィ工程で素子形成歩留まりを大きく下げることになるからである。

【0028】

なお本発明に使用し得る窒化物半導体は限定的ではなく、例えば一般式： $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y \leq 1$ ) により表される窒化物半導体であれば良い。またMg等を適量ドーピングしたp型GaNでも良い。

【0029】

本発明の窒化物半導体自立基板上に格子欠陥の少ない窒化物半導体層を成長させることができるので、高性能のLED、LD、受光素子等のデバイス用エピタキシャルウエハを形成することができる。特に本発明の窒化物半導体自立基板を用いて形成したLED、LD等の発光素子は、低駆動電圧で高い発光出力を出すことができる。

【実施例】

【0030】

本発明を以下の実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

参考例1

{0002} 対称回折面のX線回折半値幅が小さいGa<sub>0.9</sub>N基板でも、それを用いて形成した発光ダイオード(LED)の発光輝度が低いことがあることを示すために、サンプル1～9のGa<sub>0.9</sub>N自立基板を作製し、各Ga<sub>0.9</sub>N自立基板を用いて図2に示すLEDを形成した。

【0032】

各サンプルのGa<sub>0.9</sub>N自立基板の製造方法は下記の通りである。直径2インチのサファイア基板上に、Ga<sub>0.9</sub>Nバッファ層及びGa<sub>0.9</sub>N層を形成した後、サファイア基板及びGa<sub>0.9</sub>Nバッファ層を除去した。得られたGa<sub>0.9</sub>N基板の両面をポリシングして、厚さ270  $\mu\text{m}$ のGa<sub>0.9</sub>N自立基板を作製した。Ga<sub>0.9</sub>Nバッファ層及びGa<sub>0.9</sub>N層の形成は、サンプルごとに加熱温度等の製造条件を変えて行った。

【0033】

各Ga<sub>0.9</sub>N自立基板上に形成したLEDの構造は下記実施例8と同じであった。表1は、サンプル1～9のGa<sub>0.9</sub>N自立基板の(0002)面のX線回折半値幅と、各Ga<sub>0.9</sub>N自立基板を用いて形成したLEDの発光出力との関係を示す。表1から、(0002)面のX線回折半値幅が小さいGa<sub>0.9</sub>N基板でも、それを用いて形成したLEDの発光出力が必ずしも高くないことが分かる。

【0034】

【表 1】

サンプル No.	(0002)面の回 折半値幅 (秒)	発光出力 (mW)
1	47	4.0
2	48	6.0
3	64	1.8
4	98	2.4
5	138	2.6
6	142	4.8
7	164	2.0
8	248	1.4
9	267	3.8

## 【0035】

## 実施例 1

ハロゲンガス供給管及びN源供給管が設けられた石英製管状反応容器内で、ハロゲンガス供給管に接近した位置にGa金属を入れた石英ボートを設置するとともに、石英ボートから離れた位置でN源供給管に接近した位置に反応管と垂直な直径2インチのサファイア下地基板1をホルダに固定して設置した。

## 【0036】

Ga金属を入れた石英ボートを900℃に加熱するとともに、サファイア下地基板1を510℃に加熱した状態で、管状反応容器内にハロゲンガス管より水素キャリアガスとともにHClガスを導入し、N源供給管より窒素キャリアガスとともにアンモニアガスを供給した。HClガスはGaと反応してGaClを生成した。GaClとNH<sub>3</sub>との反応により、サファイア下地基板1上にGaNからなるバッファ層を30 nmの膜厚で成長させた。

## 【0037】

バッファ層が形成された下地基板1の温度を1050℃まで上昇させ、原料ガスとして、生成したGaCl及びアンモニアを用いて、24  $\mu\text{m/hr}$ の速度で10分間GaN結晶を成長させ、膜厚4  $\mu\text{m}$ の第一のノンドープGaN層2を成長させた。第一のGaN層2の転位密度は約 $1 \times 10^9$ 個/ $\text{cm}^2$ であった。第一のGaN層2の成長後、ウェーハを管状反応容器から取り出した。第一のGaN層2上にマスク層3としてSiO<sub>2</sub>膜を形成した後、SiO<sub>2</sub>膜3にフォトリソグラフィにより開口面積0.1  $\mu\text{m}^2$ の開口部31を $1 \times 10^7$ 個/ $\text{cm}^2$ の密度で形成した。

## 【0038】

得られたウェーハをHVPE装置内のホルダに固定した。Ga金属を入れた石英ボートを900℃に加熱するとともに、ウェーハを1050℃に加熱した状態で、ハロゲンガス管より水素キャリアガスとともにHClガスを導入し、またN源供給管より窒素キャリアガスとともにアンモニアガスを供給した。HClガスはGaと反応してGaClを生成した。GaClとNH<sub>3</sub>との反応により、SiO<sub>2</sub>膜3上にGaNを100  $\mu\text{m/hr}$ の速度で3時間成長させ、厚さ300  $\mu\text{m}$ の第二のGaN層4を形成した。このようにして得られたウェーハは図1に示す構造を有していた。

## 【0039】



第二のGaN層4を形成したウェーハを管状反応容器から取り出して、ダイヤモンド研磨剤を用いてサファイア下地基板1からSiO<sub>2</sub>膜3までラッピング及びポリシングにより除去し、厚さ300 μmのGaN自立基板を得た。このようにして得られたGaN自立基板には、成長後及び研磨後のいずれにもクラック等の割れは発生しなかった。

#### 【0040】

X線源にCuK $\alpha_1$ を用いて40 kV及び45 mAでX線を発生させ、GaN自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅を測定した結果、それぞれ278秒及び286秒であった。これから、この実施例のGaN自立基板は優れた結晶性を有することが分かる。

#### 【0041】

二次イオン質量分析法(SIMS)により、このGaN自立基板には不純物として約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のSiが含まれており、またMgの含有量は検出下限未満であることが判明した。Siは原料ガスのHCl及び石英管状反応容器から混入したものと推察される。

#### 【0042】

##### 比較例1

Siを $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の割合でドーピングして第二のGaN層4を成長させた以外実施例1と同様にしてGaN自立基板を作製した。GaNの(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅はそれぞれ550秒及び568秒であり、実施例1のGaN自立基板より結晶性が著しく劣っていることが判明した。

#### 【0043】

##### 比較例2

Mgを $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の割合でドーピングして第二のGaN層4を成長させた以外実施例1と同様にしてGaN自立基板を作製した。GaNの(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅はそれぞれ820秒、845秒であり、実施例1のGaN自立基板より結晶性が著しく劣っていることが判明した。

#### 【0044】

##### 実施例2

サファイア下地基板の代わりにGaAs下地基板を用いた以外実施例1と同様にしてGaN自立基板を作製した。GaNの(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅はそれぞれ322秒及び336秒であり、実施例1より若干劣るものの比較的良好な結晶性を有することが判明した。

#### 【0045】

##### 実施例3

直径2インチのサファイア(C面)下地基板1をMOVPE装置の管状反応容器内にセットし、容器内を水素で置換した後、水素を流しながら、下地基板1の温度を1050℃まで上昇させ、下地基板1をクリーニングした。次いで下地基板1の温度を510℃まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、下地基板1上に厚さ30 nmのGaNバッファ層を形成した。

#### 【0046】

基板温度を1050℃まで上昇させ、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、4 μm/hrの速度で1時間GaN結晶を成長させ、厚さ4 μmの第一のノンドーピングGaN層2を形成した。第一のGaN層2の転位密度は約 $1 \times 10^8 \text{ 個/cm}^2$ であった。

#### 【0047】

第一のGaN層の形成後、ウェーハを管状反応容器から取り出し、第一のGaN層上にSiO<sub>2</sub>膜を形成し、フォトリソグラフィにより開口面積1 μm<sup>2</sup>の開口部を $1 \times 10^6 \text{ 個/cm}^2$ の密度で作製した。

#### 【0048】

得られたウェーハをHVPE装置に入れ、ホルダに固定した。Ga金属を入れた石英ボートを900℃に加熱するとともに、ウェーハを1050℃に加熱した状態で、ハロゲンガス管より水素キャリアガスとともにHClガスを導入し、サファイア下地基板1に近接したN源供給管から窒素キャリアガスとともにアンモニアガスを供給した。HClガスはGaを反応してGaClと

生成し、GaClとアンモニアとの反応により、100  $\mu\text{m/hr}$ の速度で3時間GaN結晶を成長させ、厚さ300  $\mu\text{m}$ の第二のGaN層4を形成した。

【0049】

実施例1と同様にしてサファイア下地基板1からSiO<sub>2</sub>膜3までラッピング及びポリシングにより除去し、厚さ300  $\mu\text{m}$ のGaN自立基板を得た。このGaN自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅を測定した結果、それぞれ120秒及び136秒であった。これから結晶性の良いGaN自立基板が得られたことが判明した。

【0050】

#### 実施例4

SiO<sub>2</sub>膜の代わりにTiN膜を用いて第二のGaN層4を成長させた以外実施例3と同様にしてGaN自立基板を作製した。このGaN自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅はそれぞれ102秒及び104秒であり、実施例3より結晶性の良いGaN自立基板が得られたことが判明した。

【0051】

#### 実施例5

SiO<sub>2</sub>膜の代わりにMo膜を用いて第二のGaN層4を成長させた以外実施例3と同様にしてGaN自立基板を作製した。このGaN自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅はそれぞれ203秒及び211秒であり、実施例1より結晶性の良いGaN自立基板が得られたことが判明した。

【0052】

#### 実施例6

ハロゲンガス供給管及びN源供給管が設けられた石英製管状反応容器内で、ハロゲンガス供給管に接近した位置にGa金属を入れた石英ボートを設置するとともに、石英ボートから離れた位置でN源供給管に接近した位置に反応管と垂直な直径2インチのサファイア下地基板1をホルダに固定して設置した。

【0053】

Ga金属を入れた石英ボートを900℃に加熱するとともに、サファイア下地基板1を510℃に加熱した状態で、反応容器内にハロゲンガス管より水素キャリアガスとともにHClガスを導入し、N源供給管より窒素キャリアガスとともにアンモニアガスを供給した。HClガスはGaと反応してGaClを生成した。GaClとNH<sub>3</sub>との反応により、サファイア下地基板1上にGaNからなるバッファ層を30 nmの膜厚で成長させた。

【0054】

バッファ層が形成された下地基板1の温度を1050℃まで上昇させ、原料ガスとして、生成したGaCl及びアンモニアを用いて、100  $\mu\text{m/hr}$ の速度で2時間GaN結晶を成長させ、厚さ200  $\mu\text{m}$ の第一のノンドープGaN層2を成長させた。第一のGaN層2の転位密度は約 $1 \times 10^6$  個/cm<sup>2</sup>であった。

【0055】

第一のGaN層2の成長後、ウェーハを反応容器から取り出した。第一のGaN層2上にSiO<sub>2</sub>膜3を形成した後、SiO<sub>2</sub>膜3にフォトリソグラフィにより開口面積10  $\mu\text{m}^2$ の開口部31を $1 \times 10^4$  個/cm<sup>2</sup>の密度で形成した。

【0056】

得られたウェーハをHVPE装置内のホルダに固定した。Ga金属を入れた石英ボートを900℃に加熱するとともに、ウェーハを1050℃に加熱した状態で、ハロゲンガス管より水素キャリアガスとともにHClガスを導入し、またN源供給管より窒素キャリアガスとともにアンモニアガスを供給した。HClガスはGaと反応してGaClを生成した。GaClとNH<sub>3</sub>との反応により、SiO<sub>2</sub>膜3上にGaNを100  $\mu\text{m/hr}$ の速度で3時間成長させ、厚さ300  $\mu\text{m}$ の第二のGaN層4を形成した。

【0057】

実施例1と同様にして、サファイア下地基板1からSiO<sub>2</sub>膜3までラッピング及びポリシングにより除去し、厚さ300  $\mu\text{m}$ のGaN自立基板を得た。このGaN自立基板の(20-24)面及

び(11-24)面のX線回折半値幅を測定した結果、それぞれ50秒及び67秒であった。これから結晶性の良いGa<sub>0.9</sub>N自立基板が得られたことが判明した。

#### 【0058】

##### 実施例 7

SiO<sub>2</sub>膜3の開口部31の密度を $1 \times 10^4$ 個/cm<sup>2</sup>から $1 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>に変えて第二のGa<sub>0.9</sub>N層4を形成した以外実施例6と同様にしてGa<sub>0.9</sub>N自立基板を作製した。このGa<sub>0.9</sub>N自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅はそれぞれ26秒及び32秒であった。これから結晶性の良いGa<sub>0.9</sub>N自立基板が得られたことが判明した。

#### 【0059】

実施例1～7及び比較例1、2におけるGa<sub>0.9</sub>N自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅の測定結果を表2に示す。

【表 2】

例No.	X線回折半値幅 (秒)	
	(20-24) 面	(11-24) 面
実施例 1	278	286
実施例 2	322	336
実施例 3	120	136
実施例 4	102	104
実施例 5	203	211
実施例 6	50	67
実施例 7	26	32
比較例 1	550	568
比較例 2	820	845

#### 【0060】

##### 実施例 8

図2に示すように、実施例1～7及び比較例1～2で得られた各Ga<sub>0.9</sub>N自立基板101上に、有機金属気相成長(MOCVD)法により窒化物系発光デバイス構造のエピタキシャル層を形成し、LED素子を作製した。有機金属原料として、トリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルインジウム(TMI)、及びビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)を用い、またガス原料として、アンモニア(NH<sub>3</sub>)及びシラン(SiH<sub>4</sub>)を用いた。またキャリアガスとして、水素及び窒素を用いた。

#### 【0061】

まずGa<sub>0.9</sub>N自立基板101上に、1050℃でSiを $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>ドープした厚さ4 μmのn-Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層102を成長させた。次に活性層として、それぞれ厚さ3 nmのIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nからなる3層の量子井戸層111と、それぞれ厚さ10 nmのGa<sub>0.9</sub>Nからなる4層のバリア層112とが交互に積層してなる多重量子井戸構造(MQW)を有するInGa<sub>0.9</sub>N系活性層110を800℃で成長させた。活性層の上に順に、厚さ30 nmのp-Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層121及び厚さ200 nmのp

-GaNコンタクト層122を形成した。

【0062】

上記層を形成したウェーハをMOVPE装置から取り出し、p-GaNコンタクト層122上にNi及びAuを含有する正電極125を設けるとともに、GaN基板101の裏面にTi及びAlからなる負電極124を設けた。最後にウェーハを350  $\mu$ m角のチップに切断し、LED素子とした。各LED素子のサンプルに20 mAの順方向電流を流し、405 nmの青紫色レーザを発生させた。この時の発光出力及び駆動電圧を表3に示す。

【0063】

【表3】

サンプルNo.	LED素子		
	GaN自立基板	発光出力 (mW)	駆動電圧 (V)
1	実施例 1	5.4	3.4
2	実施例 2	5.1	3.4
3	実施例 3	6.6	3.2
4	実施例 4	7.2	3.2
5	実施例 5	6.2	3.4
6	実施例 6	7.8	3.2
7	実施例 7	8.0	3.2
8	比較例 1	1.8	6.4
9	比較例 2	1.0	8.8

【0064】

LED素子の各サンプル1～9について、(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅と発光出力との関係をそれぞれ図3及び図4に示す。図3及び図4から、LED素子の発光出力は、GaN自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅が500秒以下の場合(サンプル1～7)、500秒超の場合(サンプル8, 9)の2倍を超えることが分かる。またLED素子の駆動電圧も、GaN自立基板の(20-24)面及び(11-24)面のX線回折半値幅が500秒超になると悪化した。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】窒化物半導体自立基板を製造するために形成した窒化物半導体層の断面構造、及び膜厚方向に貫通する開口部を有するマスク層を示す概略図である。

【図2】本発明の窒化物半導体発光素子の断面構造を示す概略図である。

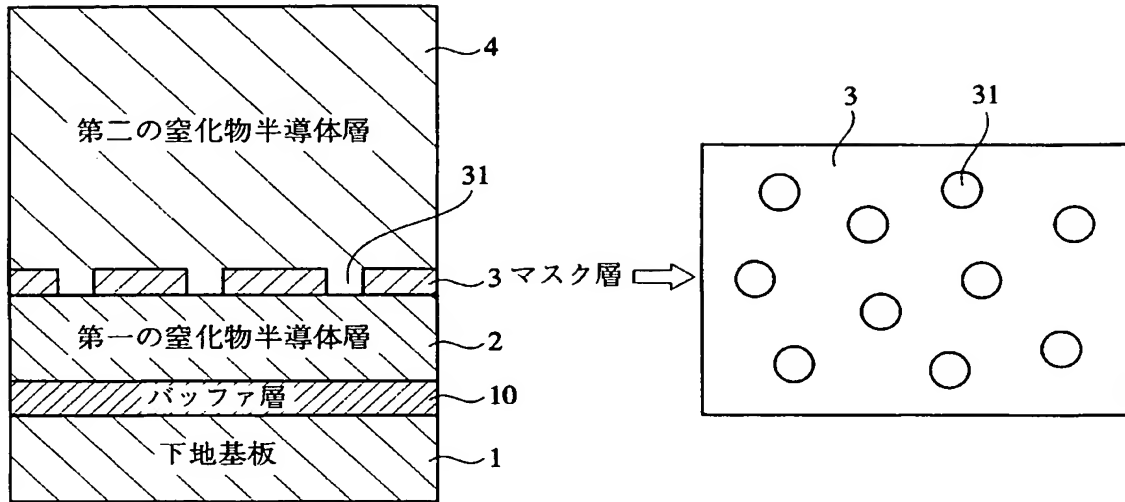
【図3】実施例1～7及び比較例1、2で得られたGaN自立基板の(20-24)面のX線回折半値幅と、各GaN自立基板の上に作製したLED素子の発光出力との関係を示すグラフである。

【図4】実施例1～7及び比較例1、2で得られたGaN自立基板の(11-24)面のX線回折半値幅と、各GaN自立基板の上に作製したLED素子の発光出力との関係を示すグラ

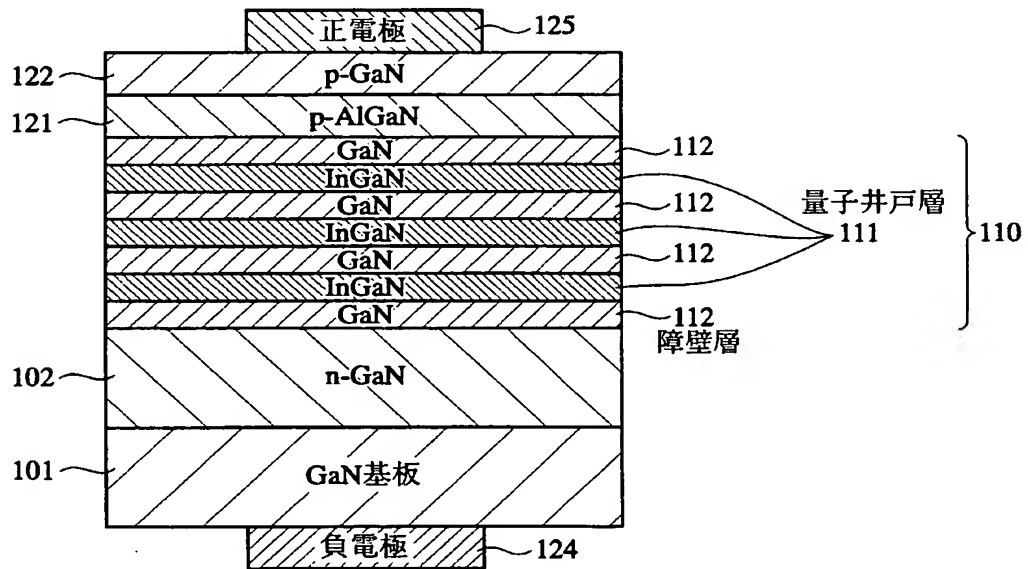


フである。

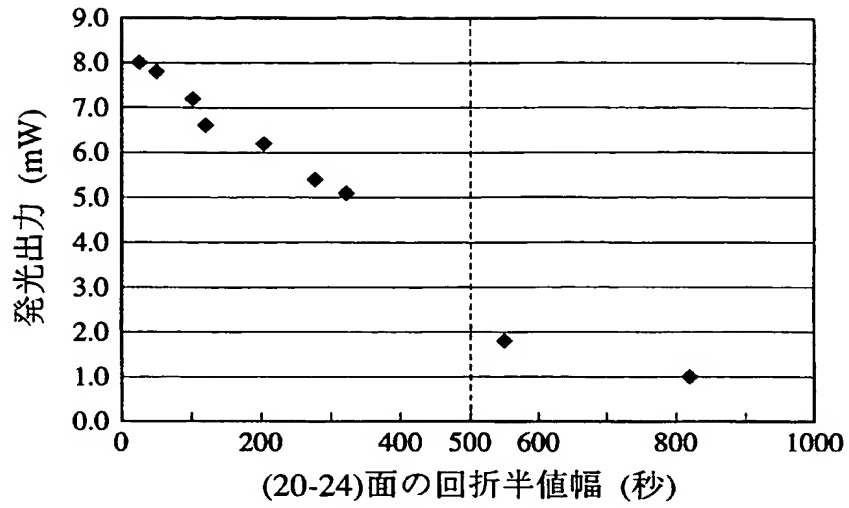
【書類名】 図面  
【図 1】



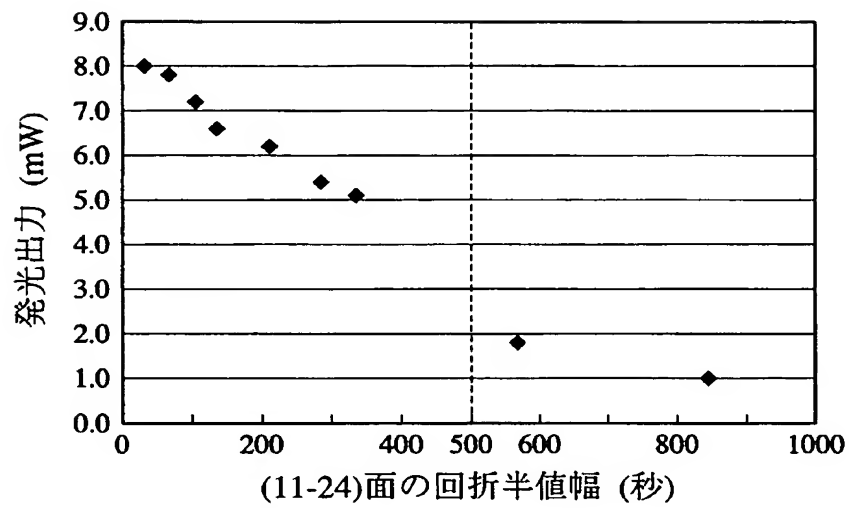
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低駆動電圧で高い発光出力が得られる発光素子を得るための窒化物半導体自立基板を提供する。

【解決手段】 {20-24} 回折面及び {11-24} 回折面の少なくとも一方の X 線回折半値幅が 50 0 秒以下で、直径が 10 mm 以上の窒化物半導体自立基板は、(1) 下地基板上に  $10^n$  個/cm<sup>2</sup> ( $0 < n \leq 10$ ) の転位密度を有する第一の窒化物半導体層を形成し、(2) 第一の窒化物半導体層上に窒化物半導体以外の材料からなるマスク層を形成し、(3) マスク層に  $10^{-n}$  cm<sup>2</sup> 以下の開口面積を有する膜厚方向に貫通する開口部を  $10^{n-2}$  個/cm<sup>2</sup> 以下の密度に開け、(4) マスク層上に厚さ 50  $\mu$ m 以上の第二の窒化物半導体層を形成した後、(5) 下地基板乃至マスク層を除去することにより形成することができる。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 4 - 0 1 8 8 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 1 2 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 1 月 2 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号
氏 名	日立電線株式会社